

GIOVANNA VICTORIA VIEIRA

PROPOSTA DE SEPARAÇÃO DE ÂNIONS VOLTADA À DISCIPLINA DE QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA

LAVRAS – MG 2021

GIOVANNA VICTORIA VIEIRA

PROPOSTA DE SEPARAÇÃO DE ÂNIONS VOLTADA À DISCIPLINA DE QUÍMICA ANALÍTICA

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciatura.

Prof. Dra. Adelir Aparecida Saczk Orientadora

Me. Bethania Mansur Leite

Coorientadora

LAVRAS – MG 2021

GIOVANNA VICTORIA VIEIRA

PROPOSTA DE SEPARAÇÃO DE ÂNIONS VOLTADA À DISCIPLINA DE QUÍMICA ANALÍTICA

PROPOSED SEPARATION OF ANIONS FOR THE DISCIPLINE OF ANALYTICAL CHEMISTRY

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciatura.

APROVADA em 03 de Dezembro de 2021 Dra. Daiane Cássia Pereira Abreu Me. Matheus Julien Ferreira Bazzana

Prof. Dra. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

Me. Bethania Mansur Leite
Coorientadora

LAVRAS – MG 2021

RESUMO

A disciplina de química analítica qualitativa, presente na estrutura curricular dos cursos de graduação em química, possui como base o estudo de cátions e ânions, bem como metodologias de separação e identificação dos mesmos. Essas metodologias envolvem reações ácido-base, de precipitação, de oxirredução de complexação e equilíbrio químico, além do estudo sobre a influência do pH sobre o meio reacional. Dessa forma, a disciplina busca dar suporte para que os estudantes de graduação tenham um pensamento crítico e autônomo diante de procedimentos experimentais que demandam a separação, identificação e destinação apropriada de cátions e ânions, que se comportam como poluentes ambientais. Espécies catiônicas são divididas sistematicamente em grupos que facilitam os seus estudos, no entanto, as espécies aniônicas não são classificadas sistematicamente devido à ausência de propriedades físico-químicas comuns. Assim, a aprendizagem pode tornar-se deficiente, uma vez que apenas parte do estudo das reações e do comportamento dos íons são explorados. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi propor uma metodologia analítica qualitativa para a separação dos ânions hipoclorito (ClO-), agente ativo da comercialmente conhecida água sanitária, sulfito (SO₃²-), amplamente utilizado como conservante em vinhos, devido sua ação antioxidante e antibacteriana e ferrocianeto ([Fe(CN)6]4-), comumente utilizado na síntese do pigmento azul da prússia. Dessa forma, foi obtida uma marcha analítica contendo a separação e caracterização para o grupo proposto, tornando-se um material conveniente para ser utilizado em aulas práticas da graduação. O ânion ferrocianeto teve sua separação e identificação de forma direta e efetiva, pois através da adição do cloreto de ferro, formou-se um precipitado característico de azul da prússia. O precipitado de hipoclorito demandou aquecimento por quarenta minutos até formação característica do óxido de chumbo de coloração marrom. Por fim, a separação e caracterização do íon sulfito ocorreu por meio da precipitação do ânion na forma de sulfito de chumbo, no qual foi solubilizado pela adição de ácido nítrico diluído. A solubilização do precipitado deixou em solução íons sulfato, que foram caracterizados por meio da reação de oxirredução com íons dicromato. Para estudos futuros, visa-se a melhora da caracterização do ânion sulfito. Além disso, as escassas reações de identificação do íon citado limitaram o procedimento.

palavras-chave: separação de ânions, marcha analítica, química analítica qualitativa, análise de íons, íons em estudo.

RESUMÉ

La matière de chimie analytique qualitative, présente dans le programme des cours de chimie, est basée sur l'étude des cations et des anions, ainsi que sur des méthodologies de séparation et d'identification de ceux-ci. Ces méthodologies comprennent des réactions d'acide base, de précipitation, d'oxydoréduction, de complexification et d'équilibre chimique, ainsi que l'étude sur l'influence du pH sur le milieu réactionnel. De cette façon, la discipline cherche à soutenir les étudiants de l'université pour avoir une pensée critique et autonome face aux procédures expérimentales qui exigent la séparation, l'identification et la destination appropriée des cations et des anions, qui se comportent comme des polluants environnementaux. Les espèces cationiques sont systématiquement divisés en groupes qui facilitent leurs études, mais les espèces anioniques ne sont pas systématiquement classées en raison de l'absence de propriétés physico-chimiques communes. Ainsi, l'apprentissage peut devenir déficient, puisque seule une partie de l'étude des réactions et du comportement des ions sont explorées. L'objectif de ces travaux était donc de proposer une méthodologie analytique qualitative pour la séparation des anions hypochlorite (ClO-), agent actif de l'eau de javel connue sous le nom, sulfite (SO₃²⁻), largement utilisé comme conservateur dans les vins, en raison de son action antioxydant et antibactérien et ferrocyanure ([Fe(CN)₆]⁴⁻), couramment utilisé dans la synthèse du pigment bleu de prusse. Ainsi, une marche analytique contenant la séparation et la caractérisation pour le groupe proposé a été réalisée, ce qui en fait un matériel commode pour les cours pratiques de la remise des diplômes. L'anion ferrocyanure a eu sa séparation et son identification de manière directe et efficace, car grâce à l'ajout du traitement de fer, un précipité caractéristique de bleu de prusse s'est formé. Le précipité d'hypochlorite a demandé le chauffage pendant quarante minutes jusqu'à la formation caractéristique de l'oxyde de plomb de la coloration brune. Enfin, la séparation et la caractérisation de l'ion de l'ion sulfite s'est produite par précipitation de l'anion sous forme de sulfite de plomb, dans lequel il a été solubilisé par addition d'acide nitrique dilué. La solubilité du précipité a laissé en solution ions sulfate, qui ont été caractérisés par une réaction d'oxydoréduction avec des ions dichromate. Pour les études futures, il s'agit d'améliorer la caractérisation de l'anion sulfite. En outre, les faibles réactions d'identification de l'ion citée ont limité la procédure.

mots-clés : séparation des anions ; chimie analytique qualitative ; analyse qualitative des ions ; l'étude des ions

ABSTRACT

The discipline of qualitative analytical chemistry, present in the curriculum of undergraduate courses in chemistry, is based on the study of cations and anions, as well as methodologies of separation and identification of them. These methodologies involve acid-base reactions, precipitation, complexion, oxidoreduction and chemical equilibrium, in addition to the study on the influence of pH on the reaction medium. Thus, the discipline seeks to provide support so that undergraduate students have a critical and autonomous thinking in relation to experimental procedures that require the separation, identification and proper destination of cations and anions, which behave as environmental pollutants. Cationic species are systematically divided into groups that facilitate their studies, however anionic species are not systematically classified due to the absence of common physicochemical properties. Thus, learning can become deficient, since only part of the study of the reactions and behavior of ions is explored. Thus, the objective of this work was to propose a qualitative analytical methodology for the separation of hypochlorite anions (ClO-), active agent of commercially known bleach, sulphite (SO₃²⁻), widely used as a preservative in wines, due to its antioxidant and antibacterial and ferrocyanide action ([Fe(CN)₆]⁴⁻),commonly used in the synthesis of the pigment of Prussia blue. Thus, an analytical march containing the separation and characterization for the proposed group was obtained, becoming a suitable material to be used in practical classes of the undergraduate. The ferrocvanide anion had its separation and identification in a direct and effective way, because through the addition of the iron cleft, a characteristic precipitate of Prussian blue was formed. The hypochlorite precipitate required heating for forty minutes until characteristic formation of brown-coloured lead oxide. Finally, the separation and characterization of the sulfite ion occurred through the precipitation of the anion in the form of lead sulphite, in which it was solubilized by the addition of dilute nitric acid. The solublization of the precipitate left in solution ions sulfate, which were characterized by the reaction of oxidoreduction with dichromate ions. For future studies, the aim is to improve the characterization of sulfite anion. In addition, the scarce ion identification reactions cited limited the procedure.

keywords: separation of anions, analytical procedures, qualitative analytical chemistry, ion analysis, ions under study.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA CÚBICA OCTAÉDRICA DO ÂNION CIANETO15
FIGURA 2. ESTRUTURA DE LEWIS PARA O ÂNION HIPOCLORITO16
FIGURA 3. ESTRUTURA DE LEWIS PARA O ÂNION SULFITO17
FIGURA 4. CENTRÍFUGA MODELO C312 UTILIZADA21
FIGURA 5. CHAPA AQUECEDORA MODELO C-MAG UTILIZADA21
FIGURA 6. MARCHA ANALÍTICA DOS ÂNIONS FERROCIANETO, HIPOCLORITO E SULFITOERRO!
INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 7. PRECIPITADO DE ÓXIDO DE CHUMBO DE COLORAÇÃO MARROM25
FIGURA 8. A) PAPEL FILTRO COM SOLUÇÃO DE DICROMATO DE POTÁSSIO ACIDIFICADO. B) O PAPEL
FILTRO ADICIONADO NA BOCA DO TUBO DE ENSAIO MUDOU DE COR APÓS A ADIÇÃO DE H₂SO4
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 9. SOLUÇÃO COM COLORAÇÃO VERDE DEVIDO A REAÇÃO DE OXIRREDUÇÃO DO DIÓXIDO DE
ENXOFRE COM OS ÍONS DICROMATO ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 10. REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO AZUL DA PRÚSSIA, LOGO APÓS A ADIÇÃO DE CLORETO DE
FERRO (III) ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 11. PRECIPITADO DE AZUL DA PRÚSSIA ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
FIGURA 12. ESTRUTURA OCTAÉDRICA DO AZUL DA PRÚSSIAERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Kps dos precipitados PbO ₂ e PbSO ₃	23
Tabela 2. Semirreações	26

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1.	A disciplina que química analítica qualitataiva nas universidades brasileiras	12
2.2.	Revisão da Literatura	13
2.3.	Ânion ferrocianeto	15
2.3.	Ânion Hipoclorito	16
	Ânion Sulfito	
	MATERIAIS E MÉTODOS	
	Materiais e Reagentes	
3.2.	Intrumentação	21
3.3.	Metodologia	22
4.		
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1. INTRODUÇÃO

A separação e identificação de íons tem como suporte didático a química analítica qualitativa, disciplina regular nos cursos de graduação em química das universidades brasileiras, em que é proposto aos estudantes o estudo de métodos de análise qualitativa de cátions e ânions, integrando a essa temática diversos conceitos como equilíbrio químico, solubilidade, influência do pH no meio reacional, reações de precipitação, complexação e oxirredução. Além de tudo, a disciplina se empenha em promover uma base de formação para que os alunos da graduação sejam capazes de pensar criticamente não só nas aulas práticas, mas também ao longo de sua formação e de sua atuação na pesquisa científica ou no mercado de trabalho. Além do mais, a análise sistemática das espécies químicas permite não só a recuperação dos reagentes, como também a extenuação da toxicidade e consequentemente, a redução da poluição causada por resíduos laboratoriais e industriais.

ANDRADE e ALVIM (2009) defendem que a disciplina de química analítica qualitativa é indipensável para os estudantes de graduação, pois, a partir dela, os mesmos adquirem autonomia e pensamento crítico ao organizar e estruturar um método de análise para a determinação da composição de uma substância, por exemplo, conciliando os procedimentos práticos ao estudo aprofundado das espécies químicas e de como suas propriedades se relacionam ao seu comportamento durante as reações químicas. Assim, a mutualidade dos fundamentos teóricos com as atribuições práticas se faz necessária para a construção do conhecimento científico e indispensável para a formação profissional dos estudantes. A defasagem no processo de ensino aprendizagem tem diversos impactos laborais, podendo levar à casos como o da intoxicação por íons bário pelo medicamento Celobar®.

No ano de 2003, cerca de vinte pessoas sofreram intoxicação e vieram a falecer após a ingestão do medicamento Celobar®, até então utilizado como constrate para que os tecidos a serem examinados ficassem visíveis em procedimentos radiológicos. O medicamento é composto de um sal, sulfato de bário (BaSO₄), levemente solúvel (Kps=1.10⁻¹⁰), suspenso em uma solução aquosa. Devido sua baixa solubilidade, o medicamento não é absorvido pelo corpo, sendo eliminado pela fezes. No entanto, um erro na síntese do medicamento levou à contaminação da droga por carbonato de bário, precursor sintético do sulfato de bário e composto altamente tóxico para o corpo humano.

TUBINO (2007) em seu estudo, demonstra que análises elementares aliada ao conhecimento de química analítica qualitativa poderiam ter evitado tamanha catástrofe.

O recurso didático utilizado para abordar o estudo das espécies iônicas consiste em agrupamentos sistemáticos em que cátions com propriedades químicas similares são alocados conjuntamente, e a partir de cada grupo inicia-se uma sequência de reações para a separação e caracterização dos mesmos. No entanto, ao tratarmos dos ânions esbarramos em uma imensa dificuldade em dividi-los sistemáticamente e separá-los, pois a escassez de propriedades físico-químicas comuns dificultam e muitas vezes inviabilizam o processo de análise. Dessa forma, o processo de ensino aprendizagem expõe-se a insuficiência, dado que somente parte do estudo dos íons é contemplado de forma aprofundada.

O íon hipoclorito (ClO·), espécie precursora do sal hipoclorito de sódio, agente ativo da comumente conhecida água sanitária, é amplamente utilizado como desinfetante na limpeza de superfícies domésticas e hospitalares e na higienização de verduras, legumes e frutas, sendo, dessa forma um reagente facilmente encontrado nos laboratórios. O íon ferrocianeto ([Fe(CN)6]⁴⁻) na forma do sal ferrocianeto de potássio, tem seu uso associado à indústria alimentícia como aditivo químico, mas seu uso principal se dá por meio da síntese de tintas e pigmentos de azul da prússia. Por fim, o íon sulfito (SO₃²⁻) é amplamente empregado na vinicultura como ativo antioxidante e antibacteriano. A escolha dos ânions em estudo deve-se a principalmente a presença e contextualização dos mesmos no dia-a-dia do estudante, além da possibilidade de estudá-los de forma mais aprofundada, integrando diversos conceitos e propriedades químicas, uma vez que a investigação analítica se dá através de uma mistura de sais e não só por meio do estudo das reações individuais. Além disso, os ânions citados são amplamente empregados na indústria.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia analítica qualitativa para a separação e caracterização dos íons sulfito, hipoclorito e ferrocianeto, visando a obtenção de um material cabível à utilização em aulas práticas do curso de graduação em química.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. A disciplina que química analítica qualitativa nas universidades brasileiras

A disciplina de química analítica qualitativa, presente nos cursos de licenciatura e bacharelado em química, busca integrar o estudo de reações inorgânicas com análises sistemáticas que resultam em uma esquematização para a separação e identificação de cátions e ânions. As análises sistemáticas, consistem em métodos clássicos de análise qualitativa, onde os fundamentos de equilíbrio químico, da físico-química e da química inorgânica qualitativa constituem a base do conteúdo a ser ensinado.

Em sua maioria, as ementas da disciplinas de quimica analitica qualitativa das instituições brasileiras, utilizam as classificações sistemáticas de cátions propostas por Fresenius, Treadwrell ou Vogel, que se diferem apenas na forma pedagógica de apresentar os agrupamentos. (ANDRADE e ALVIM, 2009).

Na classificação relizada por Vogel, os cátions são divididos em cinco grupos principais e essa divisão baseia-se principalmente na precipitação de sais insolúveis com um mesmo agente precipitante nas mesmas condições experimentais, como pH e temperatura. De acordo com Andrade e Alvim (2009) a maior parte das instituições brasileiras utilizam a classificação desenvolvida por Fresenius, no qual seis grupos principais abrigam os cátions em estudo, com agrupamentos semelhantes ao proposto por Vogel, mas com a formação de um sexto grupo que não contém um reagente específico para o estudo dos cátions Na+, NH4+ e K+. Segundo os autores, a didática com que são apresentadas as classificações e a forma como são feitas as análises, tornam a metodologia de Fresenius a mais utilizada pelas instituições de ensino.

Contudo, independente da linha de raciocínio seguida, a dificuldade em adotar classificações sistemáticas aniônicas permanece, uma vez que, devido a grande variedade de propriedades físico-químicas entre essas espécies, a separação e identificação de forma agrupada se torna uma tarefa de difícil execução. Na metodologia de Fresenius, o estudo dos ânions em laboratório se dá pela analise qualitativa das reações individuais de cada íon, e não em uma mistura de sais. (ANDRADE e ALVIM, 2009).

Abreu (2006) defende a possibilidade de agrupar alguns ânions com base nas reações dos mesmos em soluções ácidas, com ou sem a presença de prata, mas reforça a

ideia de não usualidade, uma vez que não há a possibilidade de uma análise sistemática para essas espécies químicas. Dessa forma, os ânions do grupo I (CO₃²⁻, NO₂-, S₂-, SO₃- e S₂O₃²⁻) são decompostos pela ação de ácidos diluídos, gerando produtos gasosos. Os ânions do grupo II (Br-, Cl-, I-, S₂- e S₂O₃²⁻) e III (C₂H₃O₂-, AsO₄³⁻, CO₃²⁻, CrO₄²⁻, NO²⁻, C₂O₄²⁻, PO₄³⁻, BO₃³⁻, SO₄²⁻, SO₃- e S₂O₃²⁻) por sua vez, precipitam com a prata (Ag+) em meio ácido e neutro, respectivamente. O grupo IV (C₂H₃O₂-, F-, NO₃-, MnO₄- e SO₄²⁻) contudo, não apresenta um reagente especifíco para o grupo.

Vogel (1981) também propôs uma classificação de ânions, baseada na reação destes com ácido sulfúrico diluído, concentrado, com reações de precipitação e reações de oxirredução. Assim, a classe IA compreende os ânions CO₃²⁻, HCO₃, SO₃-, S₂O₃²⁻, S²⁻, NO₂-, ClO-, CN- e [OCN]-, que em contato com ácido sulfúrico ou clorídrico diluídos, são decompostos e desprendem gases. A classe IIA, por sua vez, em reação com ácido sulfúrico concentrado também emitem gases ou vapores como produtos da reação, em que os ânions principais são: Br-, Cl-, I-, MnO₄-. A classe IB abriga ânions que podem ser separados por reações de precipitação (SO₄²⁻, PO₄²⁻, CrO₄²⁻ e Cr₂O₇²⁻), mas não necessariamente com o mesmo agente precipitante, enquanto a classe IIB abriga ânions sujeitos à reações de oxirredução (CrO₄²⁻ e Cr₂O₇²⁻, MnO₄²⁻).

Dessa forma, pode-se notar que devido a ausência de sistematicidade no agrupamento, um ânion pode estar em mais um um grupo de classificação, o que pode ocasior tanto uma facilidade quanto um dificuldade em separá-lo, dependendo da mistura em que se encontra.

2.2. Revisão da Literatura

ABREU et al. (2006) expõem em seu artigo a preocupação para com o processo de ensino e aprendizagem da disciplina de química analítica qualitativa nos cursos de gradução, tanto o bacharel quanto a licenciatura em química. Os autores relatam a redução da carga horária da disciplina na grade curricular ao longo dos anos da gradução em química da Universidade de São Paulo (USP) onde, contudo, a ementa da disciplina se manteve, contemplando todo o conteúdo da área. Dessa forma, no intuito de garantir uma aprendizagem legítima, dada a reduzida carga horária semanal da matéria e os extensos conceitos a serem estudados, os autores expuseram e discutiram no artigo metodologias alternativas implementadas na disciplina do curso de química USP, a fim de garantir um processo de ensino e aprendizagem mais justo e efetivo. Dentre as mudanças realizadas

na disciplina, notam-se a criação de um novo material de suporte para as aulas experimentais, que integra procedimento experimental e princípios teóricos e a seleção de cátions e ânions a serem estudados nas aulas práticas, que de acordo com os autores, foram escolhidos considerando-se os sais mais presentes no cotidiano do estudante e do laborário, além da maior disponibilidade na natureza. Os ânions em estudo escolhidos pelos autores foram: cloreto (Cl-), sulfato (SO_4^{2-}), carbonato (SO_3^{2-}), sulfeto (SO_3^{2-}), nitrato (SO_3^{2-}) e nitrito (SO_3^{2-}). No entanto, a análise foi feita conjuntamente às reações catiônicas ou individualmente, dada a dificuldade em separar uma mistura com os ânions citados.

SOUZA et al. (2015) desenvolveu uma metodologia para a separação e caracterização dos íons brometo, iodeto e cloreto. Os íons foram escolhidos com base na precipitação destes com a prata, formando sais levemente solúveis. O cloreto de prata foi separado por meio da adição de hidróxido de amônio (NH4OH), que solubilizou o precipitado, deixando os íons Cl- e Ag+ livres em solução novamente. Após a adição de ácido nítrico a esse sobrenadante, foi formado novamente o precipitado de cloreto de prata, caracterizando, dessa forma, o ânion cloreto. Os demais precipitados, iodeto e brometo de prata, foram solubilizados pela a adição de tioacetamida 3%, ocorrendo a prepitação de sulfeto de prata, de coloração preta e disponibilizando os íons Br e I. A adição de nitrito de potássio (KNO₂) e ácido nítrico (HNO₃) oxidaram o I- a I⁰. Com a formação dos ânions I³⁻, a separação deste ânion deu-se através da adição de clorofórmio, que resultou na formação de uma fase orgânica de coloração violeta, caracterizando os íons iodeto. À fase aquosa da solução de clorofórmio, contendo os íons Br-, foram adicionados HNO₃ e permanganato de potássio (MnO₄), ocorrendo a oxidação dos íons Br a Br⁰. Da mesma forma que o iodeto, foram formados íons Br³⁻ e a adição extra de clorofórmio à solução permitiu a caracterização deste através da formação de uma fase orgânica de coloração laranja.

Em outro trabalho, ANCONI (2018) explorou a os conceitos por trás da separação e identificação dos ânions carbonato, fosfato e cromato. O experimento foi realizado ao longo das aulas de química analítica qualitativa e inorgânica qualitativa com a participação ativa dos estudantes de graduação do curso de química. Os três ânions foram precipitados pela a adição de um agente precipitante comum, o íon Ba²⁺. A adição de ácido acético (CH₃COOH), solubilizou dois dos três precipitados, o carbonato e o fosfato de bário. Foram estudados e discutidos os digramas de distribuição de espécies para os

os ânions solubilizados em cada faixa de pH. A adição de CH₃COOH decompôs o ânion carbonato, liberando dióxido de carbono, fenômeno que pode ser observado pela efervencia do tubo de ensaio. A adição de CH₃COOH também protonou a espécie PO₄²⁻, transformando-a em em ácido fosfórico (H₂PO₄-). A incorporação da base forte hidróxido de sódio fez precipitar fosfato monossódico, caracterizando, assim o íon fosfato. A solubilização do cromato de bário foi feita pela adição de ácido clorídrico (HCl), e os íons CrO₄²⁻ puderam ser identificados pelo acréscimo do álcool amílico.

São descritas a seguir algumas das características e aplicações dos ânions escolhidos para esse estudo.

2.3. Ânion ferrocianeto

Os sais de ferrocianeto com metais alcalinos e com metais alcalino-terrosos, tal como o ferrocianeto de potássio, possuem alta solubilidade em água. Quando ligado à outros metais, o sais de hexacianoferrato (II) tornam-se insolúveis em soluções aquosas e ácidos diluidos, contudo, podem ser dissolvidos com a presença de bases fortes (VOGEL, 1981).

$$4 \, \text{K}^{+} \left[\begin{array}{c} N \\ \parallel \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} C \\ \parallel \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ C \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\ N \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} A \\ \downarrow \\$$

Figura 1. Estrutura cúbica octaédrica do ânion ferrocianeto

Na presença de ácido sulfúrico concentrado o sal de ferrocianeto é decomposto liberando monóxido de carbono (CO₂), que libera uma chama azul ao ser queimado, conforme a equação química abaixo(VOGEL, 1981).

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 6H_2SO_{4(aq)} + 6H_2O_{(1)} \rightarrow Fe^{2+} + 6NH_4^+ + 6CO^{\uparrow} + 6SO_4^{2-}(1)$$

O pigmento azul da prússia, utilizado desde séculos passados por atistas como Pablo Picasso (1881-1973), Vicent Van Gogh (1853-1890) e Claude Monet (1840-1926) (CORREA, 2017), foi sintetizado pela primeira vez em 1704, na Alemanha, por um

industrial de corantes que manteve o processo de produção em segredo por mais de vinte anos¹. A síntese do pigmento ocorre a partir da reação do íon ferrocianeto com cloreto de ferro (III), tendo diversas aplicações também na indústria de cosméticos e hospitalares.

2.3. Ânion Hipoclorito

Os sais de hipoclorito são solúveis em água e sofrem hidrólise quando dissolvidos. (VOGEL, 1981). A equação 2 abaixo ilustra a reação:

$$OCl^- + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons HOCl^-_{(aq)} + OH^-(2)$$

A associação dos íons hidrogênio com o hiploclorito deixa os íons hidroxila livres em solução, tornando a solução alcalina. A estrutura de Lewis para o íons hipoclorito pode ser vista na figura 2.

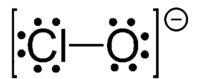


Figura 2. Estrutura de Lewis para o ânion hipoclorito

O ânion ClO é uma espécie química que atua como desinfetante e bactericida, sendo comumente encontrado na forma de hipoclorito de sódio, com a nominação comercial de água sanitária. Sua utilização contempla desde a higienização de alimentos, como frutas, legumes, hortaliças e verduras, até a limpeza doméstica e hospitalar. A ação branqueadora do composto foi descoberta pelo químico francês Claude-Louis Berthollet (1748-1822) na aldeia de Javel, daí o nome *l'eau de Javel* em francês, ou água de Javel, em tradução literal. A ação bactericida, por sua vez, foi descoberta pelo médico francês Percy (1754-1825), que utilizava a substância para limpar e deprimir a chamada "podridão dos hospitais".

A associação do hipoclorito de sódio com outros produtos de limpeza, atitute corriqueira nas casas brasileiras, costumeiramente geram produtos de alta toxicidade que atingem principalmente o sistema nervoso central e o sistema respiratório, podendo ser letal. Guekezian (2020) descreve algumas das reações químicas e diversos efeitos colaterais provenientes destas: a reação do ânion hipoclorito com álcool resulta na formação de acetaldeído, composto orgânico que além de queimaduras e irritação ocular e respiratória, o produto tem um grande potencial de intoxicação hepática; outra

associação comum é o da água sanitária com desinfetante, que por sua vez contémm amônia em sua composição. A reação das duas substâncias geram cloroaminas, moléculas extremamente tóxicas ao sistema respiratório; por fim, a mistura de hipoclorito de sódio com vinagre sucede a formação de gás cloro, composto altamente irritante aos olhos e ao trato gastrorespiratório. A recomendação para o uso da água sanitária consiste em usá-la individualmente, e somente após o enxágue pode-se utilizar outros produtos de limpeza.

2.4. Ânion Sulfito

Os sulfitos salinos de metais alcalinos e sulfito de amônio são solúveis em solução aquosa. Com os demais metais, os sulfitos formam sais insolúveis ou levemente solúveis (VOGEL, 1981). A figura 3 apresenta a estrutura de Lewis para o íons sulfito.

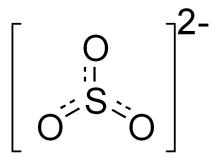


Figura 3. Estrutura de Lewis para o ânion sulfito

A espécie química é amplamente empregada como aditivo na indústria alimentícia e, principalmente na vinicultura. Dentre as propriedades do ânion, pode-se destacar as ações antioxidante, bactericida e antifúngica, pelas quais atuam retardando a degradação biológica, química e física dos produtos alimentícios, aumentando a vida útil dos mesmos. No entanto, por se tratar de um conservante alimentar, diversos estudos buscam não só determinar a concentração da substância em alimentos e bebidas, a fim de comparar os valores obtidos com os valores Ingestão Diária Aceitável (IDA) e verificar sua validade, mas também visam estudar os efeitos à longo prazo da deposição do composto no corpo humano. Um dos protagonistas desses estudos são os vinhos, que por ser uma das bebidas mais consumidas no mundo e ter em seu processo de produção o uso da substância, tem gerado preocupações acerca da acumulação de sulfito no organismo ao longo dos anos. Em seu estudo, MACHADO (2007) cita como alguns dos sintomas da toxicidade por sulfito dores de cabeça, diarréias e náuseas. Além disso, o trabalho expõe estudos diversos realizados com população maior de 18 anos e consumidora de bebidas alcóolicas, em que

cenas de intoxicação por sulfito relacionadas a doenças bronquorespiratórias e danos no sistema nervoso central foram registradas.

2.5. Identificação e separação de íons

VOGEL (1981) define um precipitado como um sólido cristalino ou coloidal, formado a partir da separação de um íon da solução. Dessa forma, um precipitado pode ser formado a partir da solução super saturada de uma substância, ou seja, quando atingido o nível máximo de solubilidade do composto e o excesso é decantado.

(BROWN, LEMAY E BURSTEN, 2005) definem que um precipitado é formado quando cátions e ânions se atraem intensamente, formando assim um sólido iônico insolúvel.

VOGEL (1981) define que a solubilidade (S) de um precipitado pode ser definida como a concentração molar da solução saturada do composto estudado.

Através da adição de, por exemplo, sulfito de sódio à agua, a dissociação do sal gera a seguinte constante de equilíbrio, conforme as equações 3 e 4:

$$PbSO_{3(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_{3^{2-}}(3)$$

$$K = \frac{[Pb^{2+}][SO_3^{2-}]}{[PbSO_{3(s)}]} (4)$$

Como $[PbSO_{3 (s)}]$ é inalterável, ela pode ser integrada a uma constante, nominada como constante de solubilidade (Ks ou Kps), em que $[Pb^{2+}][SO_3^{2-}]$ é o produto iônico, ou, produto das concentrações dos íons e pode ser igualado a constante de solubilidade (equação 5). Dessa forma, temos que o produto de solubilidade, Kps, pode ser definido como (equação 6):

$$K[PbSO_{3(s)}] = [Pb^{2+}][SO_3^{2-}] (5)$$

$$Kps = [Pb^{2+}][SO_3^{2-}]$$
 (6)

Ressalta-se que o valor da constante de solubilidade, Kps, é determinado em meio aquoso em condições ambiente.

BACCAN (1988) demostra que, ao adicionarmos o sulfito de sódio sólido à uma solução insaturada desse sal, o produto iônico da equação será menor que o Kps, e nesse caso, o sal se dissolverá até que o produto iônico e o Kps se igualem. Já no caso de uma solução supersaturada, o produto das concentrações [Pb²⁺][SO₃²⁻]será maior que o Kps,

e assim ocorrerá a precipitação do sal até que ambos, Kps e produto iônico, se igualem novamente.

Dessa forma, pode-se definir o produto de solubilidade, Kps, como uma constante numérica que retrata o equilíbrio químico entre a solução saturada e o excesso não dissolvido de um sal iônico levemente solúvel BACCAN (1988).

Utilizando-se ainda o exemplo com o sulfito de sódio, a cada um mol de sal dissolvido, são formados um mol de Pb^{2+} e um mol de SO_3^{2-} . Assim, dada a dissociação $PbSO_{3(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_3^{2-}$, se chamarmos de S a concentração de cada íon, tem-se que:

$$Kps = [Pb^{2+}][SO_3^{2-}]$$

$$[Pb^{2+}] = [SO_3^{2-}] = S$$

(A concentração da espécies é igual a solubilidade do sal)

$$Kps = S.S$$

$$Kps = S^2$$

$$S = \sqrt{Kps}$$

Dessa forma, pode-se determinar a solubilidade de um sal iônico a partir dos dos coeficientes da equação de dissociação e do valor do Kps. Pode-se ainda determinar a concentração mínima das espécies para que a precipitação de um sal ocorra, como a precipitação de PbSO₃, por exemplo, a partir de uma solução 0,01 mol L^{-1} contendo os íons SO_3^{2-} . Dada a reação de equilíbrio PbSO₃ (s) \rightleftharpoons Pb²⁺ + SO₃²⁻ e o Kps=[Pb²⁺][SO₃²⁻]=2,5.10⁻⁸, a concentração mínima de íons chumbo na solução para que haja precipitação é de:

$$[Pb^{2+}] = 2,5.10^{-6} \text{ mol } L^{-1}$$

Portanto, para que haja precipitação de PbSO₃ a concentração mínima de íons chumbo na solução deve ser maior que 2,5.10⁻⁶ mol L⁻¹. Dessa forma, sendo a concentração do chumbo 2,5.10 mol L⁻¹ e a concentração de íons sulfito 0,01 mol L⁻¹, o valor do produto iônico do sal é maior que o Kps do mesmo, e a extensão da reação de

precipitação se dá até que os valores do Kps e do produto iônico do sal se igualem novamente.

A precipitação fracionada é um método de análise onde pode-se separar íons com base em seu produto de solubilidade (Kps). Assim, dada a presença de dois cátions em uma solução e uma mesmo agente precipitante, pode-se precipitar apenas um deles atingindo-se determinadas condições experimentais. Dessa forma, o método consiste manter a concentração do agente precipitante de tal modo que não se atinja o produto de solubilidade do cátion que se deseja manter em solução, precipitando apenas a outra espécie, com o valor de Kps menor, de forma quantitativa (BACCAN, 1981).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes utilizados para a realização dos experimentos foram: hipoclorito de sódio (NaClO 5%, VETEC), sulfito de sódio (Na₂SO₃ 97%, VETEC), ferrocianeto de potássio (K₄Fe(CN)₆.3H₂O 98,5%, LAFAN), nitrato de chumbo (Pb(NO₃)₂, 99% VETEC) cloreto de ferro (FeCl₃ 97%, CROMOLINE), dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇, Synth), ácido ácetico (CH₃COOH 99,7%, Synth), ácido sulfúrico (H₂SO₄ 95%, VETEC) e ácido nítrico (HNO₃ 65%, VETEC). As medidas e estudo do pH sobre o meio foram realizadas utilizando o papel indicador universal 1-14 (J-Prolab).

3.2. Intrumentação

Para a separação efetiva do precipitado e sobrenadante, foi utilizada a centrífuga da marca Jouan e modelo C312 (figura 4). Para o processo de aquecimento do precipitado foi utilizado a chapa aquecedora (IKA® C-MAG HS 7) (figura 5) e termômetro. Os experimentos foram realizados no laboratório de Química Ambiental do Departamento de Ciência dos Solos da Universidade Federal de Lavras (UFLA).



Figura 4. Centrífuga modelo C312 utilizada



Figura 5. Chapa aquecedora modelo C-MAG utilizada

3.3. Metodologia

A separação e identificação dos ânions hipoclorito (ClO-), sulfito (SO₃²-) e ferrocianeto [Fe(CN)₆]⁴⁻ foram realizadas em concordância com as reações específicas de cada espécie iônica estudada, descritas por VOGEL (1981). Em um tubo de ensaio A, foram adicionadas 40 gotas da solução recém preparada de cada ânion, hipoclorito de sódio (NaClO) 0,1 mol L-1, sulfito de sódio (Na₂SO₃) 0,1 mol L-1 e ferrocianeto de potássio (K₄Fe(CN)₆.3H₂O) 0,025 mol L⁻¹. O valor de pH medido estava na faixa de sete a oito. Em seguida, adicionou-se 3 gotas do agente precipitante, nitrato de chumbo (Pb(NO₃)₂) 0,1 mol L-1e foi constatada a presença um precipitado branco de óxido de chumbo. A mistura foi centrifugada em 3000 rpm durante três minutos, e posteriormente à centrifugação, o sobrenadanante foi transferido para um tubo de ensaio B. O tubo A, contendo o óxido de chumbo, foi colocado em aquecimento por aproximadamente quarenta minutos à 180°C, sendo observado uma mudança de coloração do sal formado. Ao tubo de ensaio B, foram adicionadas mais 5 gotas de nitrato de chumbo (Pb(NO₃)₂) 0,1 mol L⁻¹, sendo observada a prepitação de um sal branco de sulfito de chumbo. Após a centrifugação do tubo de ensaio B, o sobrenadante foi separado em um tubo de ensaio C, e ao precipitado B, contendo o sulfito de chumbo, foram adicionadas 3 gotas de ácido nítrico diluído 3,0 mol L-1, a fim de solubilizar o precipitado. Na superfície do tubo, foi colocado um papel filtro umidificado com solução de dicromato de potássio (K2Cr2O7) 0,1 mol L-1 acidificado com ácido sulfúrico 3,0 mol L-1, e agitando-se o tubo para a solubilização do corpo de fundo, observou-se uma mudança de coloração no papel filtro. Ao tubo de ensaio C, foram adicionadas 4 gotas de ácido acético (CH₃COOH) 3,0 mol L-1 e 3 gotas de cloreto de ferro III (FeCl₃) 0,5 mol L-1 e após a precipitação completa do azul da prússia, o tubo foi submetido à centrifugação por três minutos à 3000 rpm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O nitrato de chumbo Pb(NO₃)₂ 0,1 moL⁻¹ foi utilizado como agente prepicitante dos ânions sulfito (SO₃²⁻) e hipoclorito (ClO⁻), uma vez que o chumbo é capaz de formar sais insolúveis com os dois ânions. Contudo, dada a diferença de Kps dos dois sais, como exibido na Tabela 1, pode-se utilizar o método da precipitação fracionada para a separação dos dois íons, evitando, assim, a mistura dos dois precipitados.

Tabela 1. Kps dos precipitados PbO₂ e PbSO₃

Precipitado	Coloração	Kps
PbO ₂	marrom	5.10 ⁻¹⁶
PbSO ₃	branco	2,5.10 ⁻⁸

O meio reacional foi verificado com papel indicador universal, a fim de se confirmar a basicidade da solução, a qual necessita de um meio alcalino para que as precipações do SO₃²⁻ e ClO- ocorram, pois em meio ácido, o ânion sulfito é oxidado a sulfato (KING, 1981). A alcalidade da solução deve-se especialmente a hidrólise do hipoclorito de sódio, pois o ânion hipoclorito, agindo como uma base de Brønsted-Lowry, aceita um próton da molécula de água, que por sua vez, atua como uma ácido de Brønsted-Lowry (BROWN et al., 2005).

Ao adicionar hipoclorito de sódio à água, o ânion hipoclorito associa-se parcialmente com os íons hidrogênio formando um ácido fraco, de baixa dissociação, enquanto os íons hidroxila permanecem livres em solução, conferindo o caráter alcalino à solução.

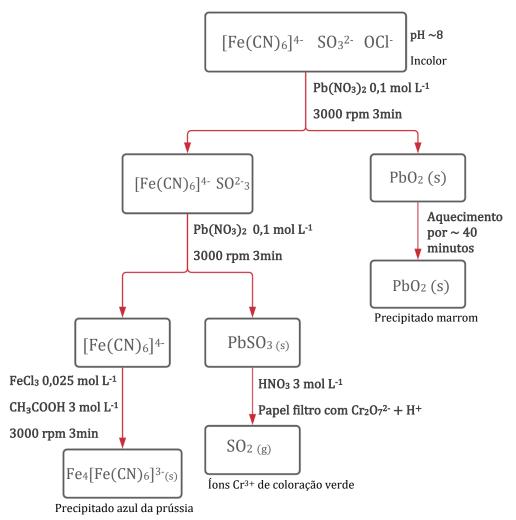
$$NaOCl_{(s)} \rightleftharpoons Na^+ + OCl^-$$
 (6)

$$OCl^- + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$
 (7)

Dessa forma, devido a interação entre OCl- e H+, como ilustrado pelas reações (6) e (7), íons hidroxila permanecem disponíveis em solução, deixando o pH do meio com caráter básico.

A Figura 4 ilustra a marcha analítica da separação e identificação dos ânions ferrocianeto, sulfito e hipoclorito.

Figura 6. Marcha analítica dos ânions ferrocianeto, hipoclorito e sulfito.



Para a separação dos ânions $[Fe(CN)_6]^{4-}$, SO_3^{2-} e OCl^- , foi utilizado inicialmente o método da precipitação fracionada. Dessa forma, foram adicionadas três gotas de $Pb(NO_3)_2$, no qual foi possível precipitar o ânion hipoclorito na forma de um precipitado branco de hipoclorito de chumbo (II), rapidamente convertido em óxido de chumbo (II), mantendo em solução os íons ClO^- . A reação (1) abaixo mostra o precesso:

$$OCl^- + Pb^{2+} + H_2O_{(1)} \rightarrow PbO_{2(s)}$$
 (1)

Ao ser colocado em banho com a água já em ebulição, o precipitado adquiriu a coloração marrom, confirmando a fomação do composto óxido de chumbo, conforme mostrado na figura 7.



Figura 7. Precipitado de óxido de chumbo de coloração marrom

O íon chumbo (Pb²+) possui uma configuração eletrônica estável (Pb²+: [Xe]4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s²) e em razão dessa estabilidade, o cátion não sofre excitação através da radiação de luz visível, tornando a si e a seus compostos soluções incolores (KING, 1981). Além disso, boa parte dos compostos coloridos o são por causa da absorção de luz visível na transição eletrônica d-d, onde os elétrons são excitados de um orbital d para outro orbital d. Contudo, ânions como o Clo⁻, não possuem orbitais d em sua configuração, além de sua absorção ser na região do ultravioleta, o que resulta na transmissão de toda a luz visível recebida e na formação de sais de coloração branca (BROWN, 2005).

Assim, dado o menor valor de Kps do óxido de chumbo, sua maior insolubilidade em água e a consequente tendência em precipitar preliminarmente, quando comparado ao sulfito de chumbo, pode-se manter o ânion SO₃²- em solução e precipitar somente o ânion OCl- mantendo-se inicialmente a [Pb²⁺] entre 1,0.10⁻¹² mol L⁻¹ (concentração mínima requerida para a precipitação do sal iniciar) e 2,5.10⁻⁴ mol L⁻¹ na solução. Se [Pb²⁺] na solução fosse maior que 2,5.10⁻⁴ mol L⁻¹, haveria a precipitação simultânea de ambos os sais (VOGEL, 1981).

Ressalta-se que as escassas reações do hipoclorito atrelado a dificuldade de se encontrar reagentes específicos limitou o processo de caracterização do ânion.

A adição de mais cinco gotas de Pb(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹ permitiu a precipitação do ânion sulfito na forma de um precipitado branco de sulfito de chumbo, como mostrado na reação (2) a seguir:

$$SO_3^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_{3(s)}(2)$$

Os sais de sulfitos costumam ser solúveis em ácidos diluídos, enquanto os óxidos são solúveis em ácidos concentrados, de preferencia o ácido clorídrico. No entanto, ambos são insolúveis em água. (KING, 1981).

A caracterização do ânion sulfito ocorreu por meio da adição de ácido nítrico diluído, em que a ação do ácido solubiliza o precipitado e decompõe o ânion transformando-o em dióxido de enxofre (SO₂), conforme a reação (3):

$$PbSO_{3(s)} + 2H^{+} \rightarrow SO_{2(aq)} + Pb^{2+} + H_{2}O_{(l)}$$
 (3)

A liberação do gás SO₂ pode ser confirmada por meio de uma reação de oxirredução, utilizando-se papel filtro umidificado com dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) acidificado com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 3,0 mol L⁻¹ e colocado na boca no tubo de ensaio, conforme a figura 4. Na reação de transferência de elétrons, o SO₂ é reduzido pelo ânion Cr₂O₇2-, e seu nox muda de zero para -2, conforme a reação global (4):

$$3SO_{2(aq)} + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightarrow 3SO_4^{2-} + 2Cr^{3+} + H_2O_{(1)}$$
 (4)

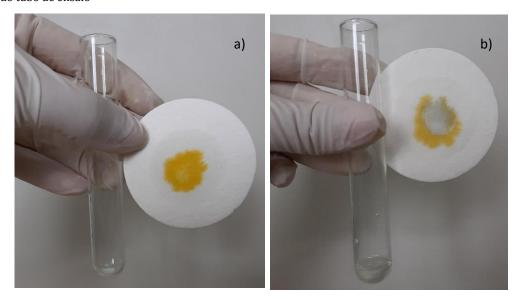
A reação foi evidenciada visualmente pela alteração da coloração do papel filtro, que anteriormente amarela devido a presença dos íons dicromato, passou a ter uma coloração verde clara, indicando a presença dos íons oxidados Cr^{3+} , como podem ser vistos nas figuras 8a e 8b. Na tabela 1 são apresentadas as semirreações dos íons envolvidos na reação de oxirredução.

Tabela 2. Semirreações

Etapas	Semi-reações	E ⁰ (V)
Redução	$3SO_2 + 6H_2O \rightarrow 3SO_4^{2-} + 12H^+ 6e^-$	+0,20
Oxidação	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33

Fonte: Tabela de Potenciais-Padrão de Redução - IQ/UFRJ

Figura 8. a) Papel filtro com solução de dicromato de potássio acidificado. b) O papel filtro após a adição do mesmo na boca do tubo de ensaio



A reação pode ser melhor visualizada ao se adicionar uma gota de dicromato de potássio e três gotas de ácido sulfúrico diluído imediatamente após a solubilização do precipitado com ácido nítrico, conforme a Figura 5 a seguir:

Figura 9. Solução com coloração verde devido a reação de oxirredução do dióxido de enxofre com os íons dicromato



A adição de excesso de HNO_3 e/ou H_2SO_4 torna a solução azul, devido a redução dos íons Cr^{3+} a Cr^{2+} .

Ao sobrenadante contido no tubo C, foram adicionadas cinco gotas de ácido acético 3,0 mol L⁻¹ a fim de acidificar o meio reacional e tornar possível a precipitação do ânion ferrocianeto, pois se faz necessário que o pH da solução seja de caráter neutro ou ácido (VOGEL, 1981). O papel indicador universal sinalizou um pH 4 para a solução. A precipitação do ânion ferrocianeto foi feita a partir da reação deste com cloreto de ferro

(III), resultando na formação de um precipitado característico de hexacianoferrato de ferro (III) de coloração azul intensa ou, azul da prússia (figura 9), como ilustra a reação (5) a seguir:

$$3 [Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+} \rightarrow Fe_4 [Fe(CN)_6]_{3 (s)} (5)$$

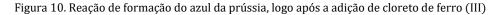
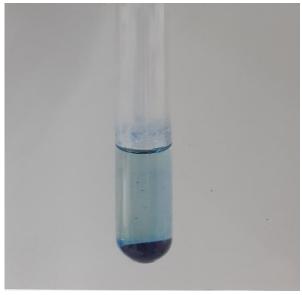




Figura 11. Precipitado de azul da prússia



De acordo com CRUZ, (2004) a coloração intensa do azul da prússia se deve essencialmente à troca de cargas no subnível d entre o ferro (II) do ligante, o ânion ferrocianeto, com o ferro (III), íon central da molécula. O precipitado é insolúvel em água

(Kps $\approx 10^{\text{-}40}$), e não é capaz de se dispersar em solução aquosa (SOARES 2019). Na figura 11 pode-se observar o modelo estrutural cúbico para o composto de coordenação formado, Fe $_4^{\text{III}}$ [Fe $^{\text{II}}$ (CN) $_6$] $_3$.

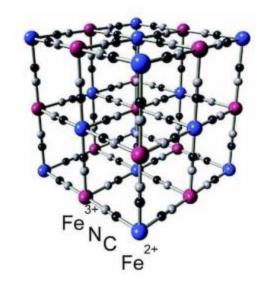


Figura 12. Estrutura octaédrica do azul da prússia

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A separação e caracterização dos ânions mostrou-se efetiva para fins didáticos. Para estudos futuros, visa-se a melhora da caracterização do ânion sulfito, uma vez que utilizando o método descrito na literatura, com papel filtro umidificado com uma solução de dicromato acidificada, a coloração obtida não foi satisfatória. Além disso, as escassas reações de identificação do ânion hipoclorito restringiu a análise. Apesar das limitações expressas, foi obtida uma marcha analítica para o grupo proposto, tornando-se um material cabível para utilização em aulas práticas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, D. G. et al. **Uma proposta para o ensino da química analítica qualitativa.** Quim. Nova, Vol. 29, No. 6, 1381-1386, 2006

ANCONI, A. C. S. A. et al. Separation and qualitative analysis of carbonate, phosphate and chromate anions in qualitative inorganic courses. Educación Química, [S.l.], v. 29, n. 4, 2018.

ANDRADE, J.C.; ALVIM, T. R. Química Analítica Básica: Aplicações dos fundamentos da análise qualitativa. Chemkeys, doi: 10.20396/chemkeys.v0i9.9830

ANDRADE, J.C.; ALVIM, T. R. **O** papel da química analítica clássica na formação do químico. Chemkeys, 2009.

BACCAN, Nivaldo. Introdução à semimicroanálise qualitativa. Campinas: Editora Unicamp, 1988.

BROWN, Theodore L. et al. Química: a ciência central. 9. ed. São Paulo, SP: Pearson, 2005.

CORREA, Valdriana Prado. Azul na história da arte. UFRGS, Porto Alegre, 2017

CRUZ, Antônio João. **As Cores dos Artistas: História e Ciência dos Pigmentos Utilizados em Pintura, 2004.** Disponível em: http://www.ciarte.pt/artigos/200401.html

GUEKEZIAN, Márcia. **Perigos na mistura de produtos de limpeza**. Guia dos Entusiastas da Ciência, UFABC, Santo André. V.3, N.9, P.3, 2020. Disponível em: https://gec.proec.ufabc.edu.br/ciencia-ao-redor/perigos-na-mistura-de-produtos-de-limpeza/

KING, Edward J. **Análise Qualitativa : Reações, Separações e experiências.** Rio de Janeiro: Ed. Interamericana, 1981

Lima, Airton M., Teixeira, Luiz A. Remoção de ferrocianeto de efluentes com peróxido de hIdrogênio fotoativado com uv. XVIII ENTMME, Rio de Janeiro, 2001

MACHADO, Rita M. D. Determinação dos níveis de sulfitos em vinhos e em sucos de frutas e estimativa de sua ingestão. Unicamp, Campinas, 2007.

¹Síntese de pigmentos Inorgânicos. e-Disciplinas USP, São Paulo. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4137373/mod_folder/content/0/Sintese%2 0de%20Pigmentos%20Inorg%C3%A2nicos%20%2819112013%29.pdf?forcedownload =1

SOARES, Pedro Henrique Trindade. **Preparação do nanocompósito entre óxido de grafeno e azul da prússia e aplicação na detecção de glicerol.** UFU, Uberlândia, 2019

SOUZA, A. C.; Abreu, D. C. P.; Monteiro, M. M.; Saczk, A. A. **Separação e Identificação dos Ânions Cloreto, Brometo e Iodeto: Uma Proposta para o Ensino em Química Analítica Qualitativa.** Rev. Virtual Quim., 2015.

Tabela de Potenciais-Padrão de Redução. Departamento de Química Inorgânica – IQ / UFRJ. Disponível em: https://dqi.iq.ufrj.br/tabela_de_potenciais.pdf

TADIM, Fernanda Aparecida. Estudo da eficiência do fosfato monoamônico na formação da piromorfita. Unesp, Ilha Solteira, 2005

TUBINO, M.; SIMONI, J. A. Refletindo sobre o caso celobar®. Quim. Nova, Vol. 30, 2007.

VOGEL, Arthur Israel. Química Analítica Qualitativa. São Paulo: Mestre Jou, 1981.